

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-245850

(43)Date of publication of application : 01.11.1991

(51)Int.Cl.

B01J 35/02

B01J 23/74

B01J 35/10

C01B 3/26

H01M 8/06

(21)Application number : 02-041300

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 23.02.1990

(72)Inventor : MIHANA TAKESHI

OTSUKA KEIZO

KAHARA TOSHIKI

TAKASHIMA TADASHI

KOMATSU YASUTAKA

## (54) FUEL REFORMING CATALYST AND FUEL CELL USING THE CATALYST

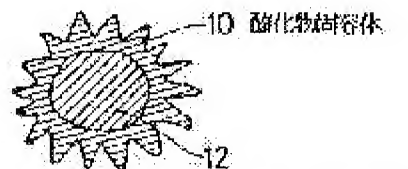
(57)Abstract:

PURPOSE: To maintain a practical active life for a relatively long-duration by composing a fuel reforming catalyst of an active catalytic substance and at least one other component element which suppresses the active catalytic substance from being sintered.

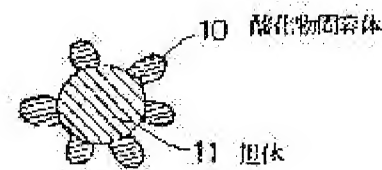
CONSTITUTION: An oxide solid solution 10 comprised of an active catalytic substance such as Ni, Rh, etc., and at least 1 other component element such as Mg, Al, etc., which suppresses the active catalytic substance is carried on the surface of a support 11.

The ratio of the active catalytic substance to the other component element is set to be 5-20 atom %. In the case that no support is used and that the oxide solid solution 10 of the active catalytic substance and at

least 1 other component element which suppresses the active catalytic substance from being sintered is put on the active catalytic substance, the average pore size, porosity, and



活性物質由来の粒子



担体

specific surface area are set to be 0.5-10 ppm, 40-60%, and  $\leq 3$  m<sup>2</sup>/g, respectively. In this way, a practical active life is maintained for a relatively long duration. Using the catalyst for a fuel cell, a fuel reforming apparatus, etc., the service life is lengthened and driving cost is decreased.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-245850

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>B 01 J 35/02  
23/74  
35/10

識別記号

3 2 1 Z  
3 0 1 M  
3 0 1 G

庁内整理番号

6939-4G  
8017-4G  
6939-4G※

④ 公開 平成3年(1991)11月1日

審査請求 未請求 請求項の数 15 (全8頁)

⑭ 発明の名称 燃料改質触媒及びそれを用いた燃料電池

⑮ 特 願 平2-41300

⑯ 出 願 平2(1990)2月23日

⑰ 発 明 者 巳 鼻 健 茨城県日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立工場内

⑰ 発 明 者 大 塚 馨 象 茨城県日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立工場内

⑰ 発 明 者 加 原 俊 樹 茨城県日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立工場内

⑰ 発 明 者 高 島 正 茨城県日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立工場内

⑰ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

⑰ 代 理 人 弁理士 平木 祐輔 外1名

最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

燃料改質触媒及びそれを用いた燃料電池

## 2. 特許請求の範囲

1. 活性触媒物質とその活性触媒物質のシンタリングを抑圧する一種もしくは二種以上の他成分元素とを含んで構成された燃料改質触媒。

2. 活性触媒物質とその活性触媒物質のシンタリングを抑圧する一種もしくは二種以上の他成分元素との酸化物固容体からなる燃料改質触媒。

3. 活性触媒物質とその活性触媒物質のシンタリングを抑圧する一種もしくは二種以上の他成分元素との酸化物固容体を担体表面上に担持してなる燃料改質触媒。

4. 活性触媒物質からなる粒子の表面上に、上記活性触媒物質とその活性触媒物質のシンタリングを抑圧する一種もしくは二種以上の他成分元素との酸化物固容体が配されてなる燃料改質触媒。

5. 活性触媒物質がNiとされ、他成分元素がMg、Al、Zr、La、及びCrのうちから選択される一種もしくは二種以上の元素である請求項1～4のいずれかに記載の燃料改質触媒。

6. 活性触媒物質に対する他成分元素の割合が5～20atom%である請求項1～4のいずれかに記載の燃料改質触媒。

7. 平均細孔径が0.5～1.0μm、気孔率が40～60%、比表面積が3m<sup>2</sup>/g以下とされた請求項4記載の燃料改質触媒。

8. 活性触媒物質を二種以上含んでなり、それらの活性触媒物質のうちの少なくとも一種が他の活性触媒物質のうちの少なくとも一種のシンタリングを抑圧するものである燃料改質触媒。

9. 請求項1～8のいずれかに記載の燃料改質触媒が用いられて、燃料の改質が行われるようにされた燃料電池。

10. 電解質及びそれを保持するマトリックスからなる電解質板と該電解質板を挟持するように配置される一対のアノード及びカソードとを有し

た複数の単位電池構成体、該単位電池構成体間に配置されて上記アノードの開放面側に形成される燃料ガス流通部と上記カソードの開放面側に形成される酸化剤ガス流通部とを分離するセパレータ、及び、上記燃料ガス流通部に燃料ガスを導く燃料供給部を具備し、上記燃料ガス流通部、セパレータ及び燃料供給部のうちの少なくとも一つに請求項1～8のいずれかに記載の燃料改質触媒が配されてなる燃料電池。

11. 請求項1～8のいずれかに記載の燃料改質触媒が用いられて、燃料の改質が行われるようにされた燃料改質装置。
12. 燃料がメタンである請求項8又は9記載の燃料電池。
13. 改質される燃料がメタンである請求項10記載の燃料改質装置。
14. 請求項1～8のいずれかに記載の燃料改質触媒を含んで形成されたシート状成形体が用いられた燃料電池用電極。
15. 活性触媒物質とその活性触媒物質のシンタリ

このような燃料改質触媒を実際に燃料電池等に用いる場合には、例えば、特開昭62-80971号公報に示される如くに、セラミック不織布の芯材中に上記担体を含む燃料改質触媒を充填し、その燃料改質触媒が充填されたセラミック不織布を燃料電池等における燃料（ガス）が流通する部位に配置するようにされる。  
〔発明が解決しようとする課題〕

一般に、燃料改質触媒による燃料の改質反応は、活性触媒物質上に存在する活性点で進行する。従って、かかる燃料改質反応の活性度は、活性点が多いほど高められることになる。活性点を増加させるには、担体上における活性触媒物質の比表面積を増大させればよい。

しかしながら、上述の如くの観点に基づいて製造された従来の燃料改質触媒にあっては、燃料電池等において燃料改質反応に長期間供されると、活性触媒物質のシンタリングが生じ、多数の粒子が相互に融着もしくは一体化してしまい、それらの粒子の分散度が低下して比表面積

を抑制する一種もしくは二種以上の他成分元素とを含む混合粉末、合金粉末、もしくは硝酸塩混合溶液を担体と混合し、得られた混合物を酸化焼成することの特徴とする燃料改質触媒の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、実効活性寿命を比較的長期間にわたって維持することのできる改善された燃料改質触媒、及び、それが用いられた燃料電池等の装置類、さらに、かかる燃料改質触媒を効率よく製造する方法に関する。

〔従来の技術〕

溶炭炭酸塩型燃料電池等に用いられる燃料改質触媒は、メタン等の炭化水素を含む天然ガスからなる燃料（原料ガス）を水素を多く含む燃料ガスに改質するために用いられるもので、通常、多数の細孔あるいは空隙を有する担体に活性触媒物質からなる金属微粒子を分散担持させて構成される。

が減少し、その結果、活性点が著しく減少して触媒活性度が低下し、所望される燃料改質率が得られなくなるといった問題が生じている。

かかる問題は、換言すれば、燃料改質触媒の実効活性寿命が比較的短時間で終わってしまうことであり、それは現在開発が進められている燃料電池等の装置類の長寿命化及び運転費の軽減を図るにあたっての極めて重要な課題となっている。

かかる点に鑑み本発明は、実効活性寿命を比較的長期間にわたって維持することができるようにされた燃料改質触媒、及び、その燃料改質触媒が用いられて長寿命化及び運転費の軽減を図ることができるようにされた燃料電池等の装置類、さらに、かかる燃料改質触媒を効率よく製造できる方法、を提供することを目的とする。  
〔課題を解決するための手段〕

上述の目的を達成すべく本願の発明者等が鋭意研究を行ったところ、活性触媒物質に一種もしくは二種以上の特定の他成分元素を添加して

燃料改質触媒を構成すると、上述した如くのシンタリングが抑圧されて燃料改質反応に比較的長期間わたって供されても触媒活性度がさほど低下しないことを見出した。

本発明に係る燃料改質触媒は、上述の新知見に基づいてなされたもので、基本的には、活性触媒物質とその活性触媒物質のシンタリングを抑圧する一種もしくは二種以上の他成分元素とを含んで構成される。

そして、より具体的には、活性触媒物質とその活性触媒物質のシンタリングを抑圧する一種もしくは二種以上の他成分元素との酸化物固容体からなる構成、活性触媒物質とその活性触媒物質のシンタリングを抑圧する一種もしくは二種以上の他成分元素との酸化物固容体を担体表面上に担持してなる構成、活性触媒物質からなる粒子の表面上に、上記活性触媒物質とその活性触媒物質のシンタリングを抑圧する一種もしくは二種以上の他成分元素との酸化物固容体が配されてなる構成、及び、活性触媒物質を二種

以上含んでなり、それらの活性触媒物質のうちの少なくとも一種が他の活性触媒物質のうちの少なくとも一種のシンタリングを抑圧するものとされた構成をそれぞれとることができる。

活性触媒物質としては、Ni, Rh, Ru, 及びPt等が用いられ、活性触媒物質と他成分元素との好ましい組み合わせの一つは、活性触媒物質がNiとされ、他成分元素がMg, Al, Zr, La, 及びCrのうちから選択される一種もしくは二種以上の元素である場合であり、また、活性触媒物質に対する他成分元素の割合が5～20atom%とされた場合に良好な燃料改質率が得られることが確認されている。

また、上述の如くの構成を有する燃料改質触媒のうち、担体を有せず、活性触媒物質からなる粒子の表面上に、上記活性触媒物質とその活性触媒物質のシンタリングを抑圧する一種もしくは二種以上の他成分元素との酸化物固容体が配されてなる構成をとるものでは、平均細孔径が0.5～1.0 $\mu$ m、気孔率が40～60%、

比表面積が3m<sup>2</sup>/g以下とされ場合に良好な燃料改質率が得られることが確認されている。

一方、上述の如くの構成を有する燃料改質触媒により改質され得る燃料としては、メタン、プロパン、ブタン等の炭化水素系のものが挙げられ、また、かかる燃料改質触媒が用いられるのに好適な装置類としては、燃料電池、燃料改質装置、燃料電池用電極があり、特に、内部改質方式をとる溶融炭酸塩型燃料電池においては、かかる燃料改質触媒を燃料流通部、セパレータ及び燃料供給部の少なくとも一つに配すればよい。

さらに、上述の如くの構成を有する燃料改質触媒のうち、担体を有した構成をとるものを効率良く製造するには、活性触媒物質とその活性触媒物質のシンタリングを抑圧する一種もしくは二種以上の他成分元素とを含む混合粉末、合金粉末、もしくは硝酸塩混合溶液を担体と混合し、得られた混合物を酸化焼成する方法が採られる。

#### 〔作用〕

上述の如くの構成を有する燃料改質触媒においては、他成分元素により活性触媒物質のシンタリングが抑圧されるので、比較的長期間にわたって燃料改質反応に供されても、活性触媒物質の比表面積がさほど減少せず、良好な燃料改質率が維持される。

また、かかる燃料改質触媒が用いられた燃料電池等の装置類にあっては、長寿命化及び運転費の軽減が図られる。

#### 〔実施例〕

以下、本発明の実施例を図面を参照しつつ説明する。

第1図は、本発明に係る燃料改質触媒の一例を概略的に示し、この例の燃料改質触媒は、担体11の表面上に、活性触媒物質としてのNiとこの活性触媒物質のシンタリングを抑圧する他成分元素としてのMgとの酸化物固容体10が分散担持されて構成されている。なお、担体11は、比表面積を増加させるために水和、焼

成して得られた、 $\alpha\text{-LiAlO}_2$  からなる粒状多孔質体とされている。また、活性触媒物質としてのNiに対する他成分元素としてのMgの割合は5~20atom%とされている。

上述の如くの構成を有する燃料改質触媒は第3図に示される如くの各工程をもって製造される。第3図は、燃料電池等で用いられるのに適合するように、最終的には第1図に示される燃料改質触媒を多量に含んだ触媒シート成形体を得るための製造工程を示しており、かかる製造工程は、まず、Niの硝酸塩とMgの硝酸塩とをエタノールに溶かした溶液を用意し、それに $\alpha\text{-LiAlO}_2$ を加えて含浸させ(水浴で暖めることによりエタノールを除いて含浸させる)それを約80℃の加熱下のもとで約8時間程度乾燥する。乾燥後は、それを約700℃の加熱下に5時間程度において酸化焼成し、触媒粉末(燃料改質触媒)を得る。そして、かかる触媒粉末にエタノールを加えてスラリー化し、それをニッケルのセルメットに添着塗布した後、約

る方向をもって配置されている。

一方、燃料電池本体20の上部及び下部にはガスヘッダー22、23が設けられ、上部ガスヘッダー22には燃料とされるメタンガスが導入される燃料導入部24が配され、この燃料導入部24に導入された燃料は通路部25、ガスヘッダー23及びマニホールド28を通じて上記燃料ガス流通部に供給される。

そして本例では、燃料導入部24、通路部25、ガスヘッダー23及びマニホールド28からなる燃料供給部のうちの燃料導入部24と、セパレータ26の上記燃料ガス流通部側に形成された凹部38とに、上述した燃料改質触媒が用いられた触媒シート成形体50が配されている。なお、第6図には改質触媒シート50のセパレータ26への配置状況がより詳細に示されている。また、上述した第5図及び第6図においては、燃料(反応)ガスの導出部及び酸化剤ガスの給排通路部等は省略されているが、それらの各部も所定の態様をもって形成されてい

1000kg/cm<sup>2</sup>の荷重を加えて加圧成形すると目的物の触媒シート成形体を得られる。

次に、上述の如くにして製造される触媒シート成形体が用いられた燃料電池の一例を第5図及び第6図を参照して説明する。第5図は、内部改質方式をとる熔融炭酸塩型燃料電池の主要部を概略的に示したもので、図において、燃料電池本体20には、電解質及びそれを保持するマトリックスからなる電解質板30とこの電解質板30を挟持するように配置された一対のアノード32及びカソード34とを有した単位電池構成体が多数段並設されており、それらの単位電池構成体間にセパレータ26及び多孔波板36、37が介在せしめられている。

上記アノード32の開放面側には燃料ガス流通部が形成され、上記カソード34の開放面側には酸化剤ガス流通部が形成されており、それらの両ガス流通部はセパレータ26により分離されている。また、両ガス流通部にはそれぞれ多孔波板36及び多孔波板37が互いに直交す

る。

このような構成のもとで、第1図に示される本発明の燃料改質触媒(本発明品Aとする)の性能を確かめるべく、発電試験を行ったところ、第7図において線aで示される如くの結果を得た。一方、本発明品との比較を行うべく、 $\alpha\text{-LiAlO}_2$ からなる担体に活性触媒物質としてのNiを分散担持させた従来の燃料改質触媒(従来品とする)が用いられた触媒シート成形体を上記本発明品Aが用いられた場合と同様に第5図に示される燃料電池に配置して発電試験を行ったところ、第7図において線cで示される如くの結果を得た。かかる実験結果から明らかな如く、本発明品Aが用いられた場合には、従来品が用いられた場合に比して高いメタン改質率が得られ、実効活性寿命が比較的長期間維持され、燃料電池の長寿命化及び運転費の軽減が図られることが理解される。

第2図は、本発明に係る燃料改質触媒の他の例を示し、この例の燃料改質触媒は、担体を有

せず、活性触媒物質としてのNiからなる粒子12の表面上に、Niとそのシンタリングを抑圧する他成分元素としてのMgとの酸化物固容体10が配されて構成されている。かかる燃料改質触媒は、平均細孔径が0.5~1.0 $\mu$ m、気孔率が40~60%、比表面積が3 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下とされており、また、活性触媒物質としてのNiに対する他成分元素としてのMgの割合は5~20atom%とされている。

上述の如くの構成を有する燃料改質触媒は第4図に示される如くの各工程をもって製造される。第4図は、燃料電池等で用いられるのに適合するように、最終的には第2図に示される燃料改質触媒を多量に含んだ触媒シート成形体を得るための製造工程を示しており、かかる製造工程は、まず、蒸留水にCMC（カルボキシメチルセルロースナトリウム）を加えて攪拌脱泡し、適当な粘度を持たせた後、それに活性触媒物質とされるNiの粉末を加えてスラリーを作り、このスラリーをNi-Crの金網に添着

塗布し、それを風乾した後焼結させてシート状触媒体を得る。このようにして得られたシート状触媒体には他成分元素とされるMgの硝酸塩溶液を含浸させて風乾後焼成すると、目的物の触媒シート成形体が得られる。

このようにして得られた第2図に示される燃料改質触媒（本発明品Bとする）が用いられた触媒シート成形体を上記本発明品Aが用いられた場合と同様に第5図に示される燃料電池に配置して発電試験を行ったところ、第7図において線bで示される如くの結果を得た。かかる実験結果から明らかな如く、本発明品Bが用いられた場合には、メタン改質率が前述の本発明品Aが用いられた場合よりは低下するが、従来品が用いられた場合よりは若干高くなる。

また、試験前と2000時間経過後とにおける比表面積を計測したところ、第8図に示される如く、従来品が用いられた場合に比して本発明品Bが用いられた場合には、比表面積の減少割合（試験前を1として換算）が極めて少ない

ことが明らかとされ、さらに、第9図に示される如くに、本発明品Bが用いられた場合には通常の運転状態のもとで1700時間以上経過してもメタン改質率がさほど低下しないことも確認された。

なお、本発明品Bにあっては、第2図より明らかなように、活性触媒物質（Ni）からなる粒子12を酸化物固容体10が包み込むような構造とされていることからして、酸化物固容体10中の活性触媒物質が何らかの理由で無くなったとしても、内部の粒子10から活性触媒物質が供給されると考えられ、この点からも高いメタン改質率を長く維持できることになる。

上述の例においては、本発明に係る燃料改質触媒を内部改質方式をとる熔融炭酸塩型燃料電池に適用した場合について説明したが、本発明に係る燃料改質触媒はそれに限られることなく、他の方式あるいは型式の燃料電池にも適用でき、さらには、燃料改質装置にも適用できる。

また、本発明品Bが用いられた触媒シート成

形体は燃料電池の電極としても使用することが可能である。

#### 〔発明の効果〕

以上の説明から明らかな如く、本発明に係る燃料改質触媒においては、他成分元素により活性触媒物質のシンタリングが抑圧されるので、比較的長期間にわたって燃料改質反応に供されても、活性触媒物質の比表面積がさほど減少せず、要求される燃料改質率が継続して得られ、実効活性寿命を比較的長期間にわたって維持することができる。

また、本発明に係る燃料改質触媒が用いられた燃料電池等の装置類にあっては、長寿命化及び運転費の軽減を図ることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係る燃料改質触媒の一例を示す概略図、第2図は本発明に係る燃料改質触媒の他の例を示す概略図、第3図は第1図に示される燃料改質触媒の製造方法の説明に供される工程図、第4図は第2図に示される燃料改質

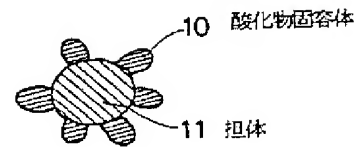
触媒の製造方法の説明に供される工程図、第5図は本発明に係る燃料改質触媒が用いられる燃料電池の一例を示す概略構成図、第6図は第5図に示される燃料電池の主要部を示す斜視図、第7図～第9図は本発明に係る燃料改質触媒の性能試験の結果の説明に供される図である。

図中における符号と各部の名称は次のように対応する。

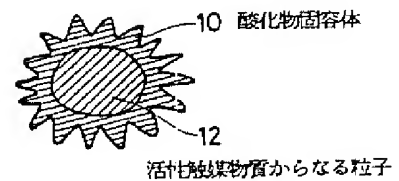
- 10……酸化物固容体
- 11……担体
- 12……活性触媒物質からなる粒子
- 24……燃料導入部
- 26……セパレータ
- 30……電解質板
- 32……アノード
- 34……カソード
- 50……触媒シート成形体

出願人 株式会社日立製作所  
代理人 弁理士 平 木 祐 輔  
同 弁理士 石 井 貞 次

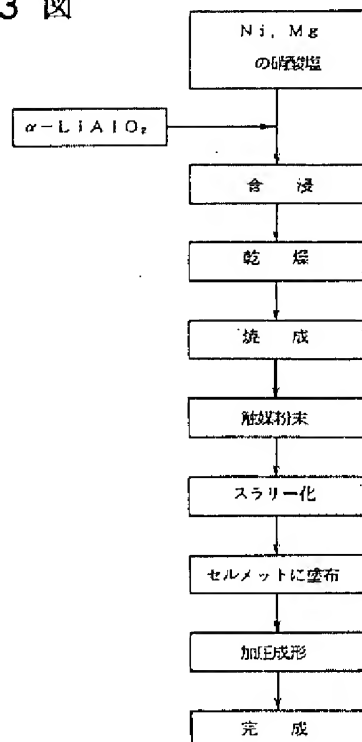
第 1 図



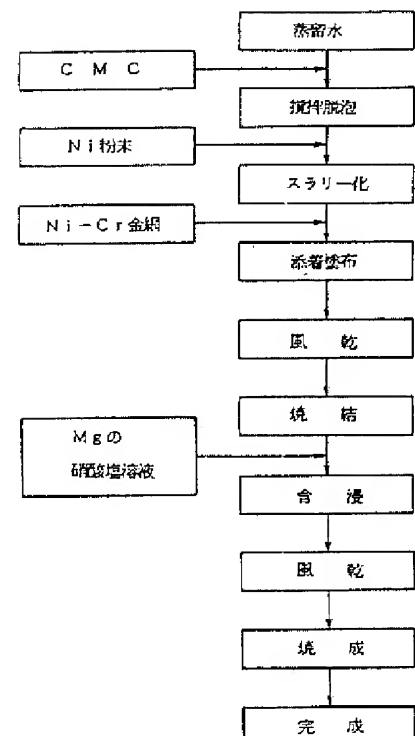
第 2 図



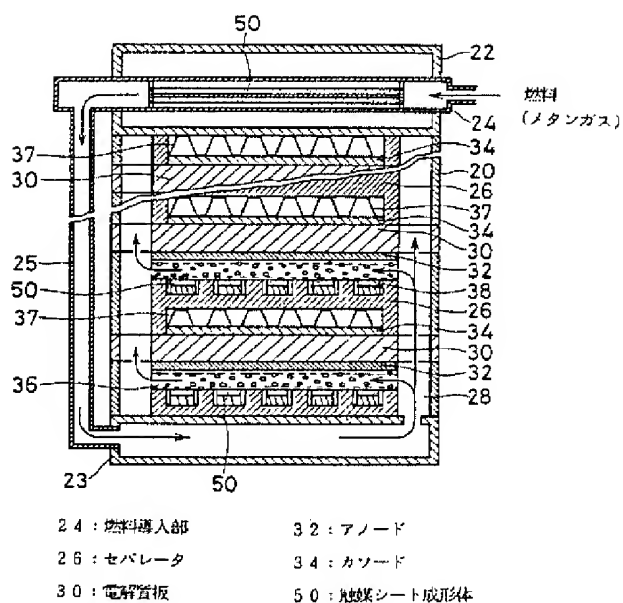
第 3 図



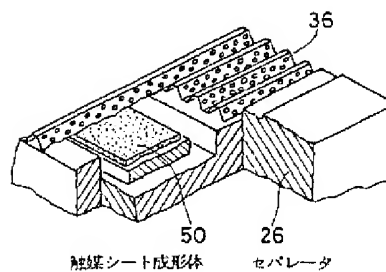
第 4 図



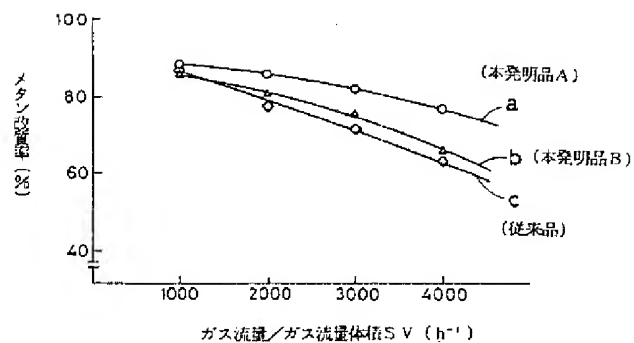
第 5 図



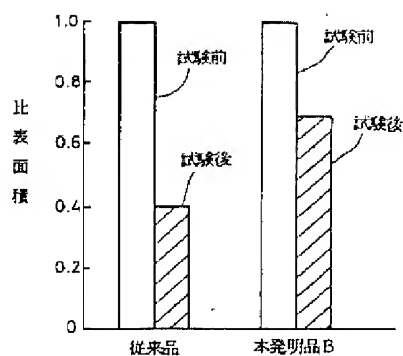
第 6 図



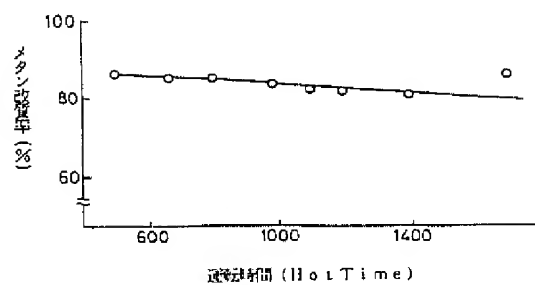
第 7 図



第 8 図



第 9 図



第1頁の続き

⑤Int. Cl. <sup>5</sup>				識別記号	庁内整理番号
C 01 B	3/26				9041-4G
H 01 M	8/06			R	9062-4K
⑫発 明 者				小 松 康 孝	茨城県日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立工場内